

# **R2T17NX MAGNET MATERIAL POWDER, ITS AGGREGATE, THEIR MANUFACTURE, AND BOND MAGNET**

**Publication number:** JP11135313

**Publication date:** 1999-05-21

**Inventor:** KOJIMA SEIJI; TAKAHASHI TAKESHI

**Applicant:** MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

**Classification:**

**- international:** *B22F1/00; B22F1/02; H01F1/059; H01F1/06; H01F1/08; B22F1/00; B22F1/02; H01F1/032; (IPC1-7): H01F1/06; B22F1/00; B22F1/02; H01F1/08*

**- european:** H01F1/059R

**Application number:** JP19980242052 19980827

**Priority number(s):** JP19980242052 19980827; JP19970232883 19970828

**Report a data error here**

## **Abstract of JP11135313**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a rare-earth (R)-iron (T)-nitrogen (N) magnet power which can be handled easily by preventing the oxidation of the powder causing the aging change of the magnetic characteristics of the power as the raw material of a bond magnet used for motors, etc. **SOLUTION:** After perhydropolysilazane is adhered to the surfaces of R2 T17 NX alloy particles by scattering the particles in a solution prepared by dissolving perhydropolysilazane in an organic solvent, the excessive solution is centrifuged in a magnetic field. In addition, the solvent is removed by evaporated in a vacuum, and amorphous SiO<sub>2</sub> is produced by making the perhydropolysilazane to react with oxygen or steam at a temperature of 80-150 deg.C in the atmosphere. Then magnet power aggregates having an average diameter of 30-400  $\mu$ m are obtained by cracking the obtained massive alloy powder aggregate.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] R2T17NX system magnet ingredient powder characterized by consisting the front face in the end of an alloy powder it is mainly concerned with an R2T17NX phase, and this end of an alloy powder of one of inorganic compounds chosen from a wrap oxide and an acid nitride. However, R is at least one sort of rare earth elements which make Sm indispensable, T is at least one sort of metallic elements which make Fe indispensable, and x is a numeric value in the range of 2.6-3.2.

[Claim 2] R2T17NX system magnet ingredient powder according to claim 1 whose inorganic compound is an inorganic silicon compound.

[Claim 3] R2T17NX system magnet ingredient powder according to claim 2 with which it has one which is chosen from the network structure which an inorganic silicon compound becomes from the network structure and Si-O association which consist of Si-O association, and Si-N association of the network structures, and said oxidation in the end of an alloy powder is controlled by the wrap aforementioned network structure in the end of an alloy powder.

[Claim 4] R2T17NX system magnet ingredient powder according to claim 1 to 3 whose mean particle diameter in the end of an alloy powder is 3 micrometers or less.

[Claim 5] R2T17NX system magnet ingredient powder floc characterized by for R2T17NX system magnet ingredient powder according to claim 1 to 4 condensing, and making the shape of an aggregate whose average diameter is 30 micrometers - 400 micrometers.

[Claim 6] R2T17NX system magnet ingredient powder floc according to claim 5 which is carrying out orientation in the direction where an easy axis is fixed.

[Claim 7] The bond magnet characterized by using as a component at least any one chosen from R2T17NX system magnet ingredient powder according to claim 1 to 4 and R2T17NX system magnet ingredient powder floc according to claim 5 to 6.

[Claim 8] The manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder characterized by including the process which makes said silicon content polymer adhere to said front face in the end of an alloy powder by making the solution containing a silicon content polymer distribute the end of an alloy powder it is mainly concerned with an R2T17NX phase, and the process which converts the silicon content polymer adhering to said front face into an inorganic silicon compound. However, R is at least one sort of rare earth elements which make Sm indispensable, T is at least one sort of metallic elements which make Fe indispensable, and x is a numeric value in the range of 2.6-3.2.

[Claim 9] The manufacture approach of R2T17NX system magnet ingredient powder according to claim 8 of separating the solution of an excess from the end of an alloy powder the solution adhered before converting a silicon content polymer into an inorganic silicon compound.

[Claim 10] The manufacture approach of R2T17NX system magnet ingredient powder according to claim 9 that a means to separate the solution of an excess from the end of an alloy powder includes centrifugal separation.

[Claim 11] The manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder floc characterized by obtaining the floc which said end of an alloy powder condensed massive according to the process which makes a silicon content polymer adhere to the front face in the end of an alloy powder which is mainly concerned with an R2T17NX phase in the manufacture approach of R2T17NX system magnet ingredient powder according to claim 8 to 10.

[Claim 12] The manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder floc according to claim 11 to which the orientation of the easy axis is made to carry out in the fixed direction by making an external magnetic field act before converting into an inorganic silicon compound the silicon content polymer which it is and adhered to said front face after making a silicon content polymer adhere to the front face in the end of an alloy powder.

[Claim 13] The manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder floc according to claim 11 or 12 which separates the solution of said excess while making the orientation of the easy axis carry out in the fixed direction.

[Claim 14] The manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder floc according to claim 11 to 13 which separates a solution from said floc into a vacuum or an inert atmosphere.

[Claim 15] The manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder floc according to claim 11 to 14 which converts a silicon content polymer into an inorganic silicon compound in a 80-150-degree C temperature region.

[Claim 16] The manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder floc according to claim 11 to 15 converted into the inorganic silicon compound which has one which is chosen from the network structure which consists of the network structure and Si-O association which consist of Si-O association, and Si-N association in this silicon content polymer by introducing an oxygen atom into a silicon content polymer of the network structures.

[Claim 17] The manufacture approach of R2T17NX system magnet ingredient powder floc according to claim 11 to 16 that a silicon content polymer is polysilazane.

[Claim 18] The manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder floc according to claim 11 to 17 ground so that an average diameter may be set to 30 micrometers - 400 micrometers after converting a silicon content polymer into an inorganic silicon compound.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a bond magnet further about magnet powder useful as an object for bond magnets currently used abundantly at magnet application devices, such as a motor and a loudspeaker, its floc, and those manufacture approaches.

[0002]

[Description of the Prior Art] The bond magnet of high magnetic properties using high performance rare earth system magnet powder, such as anisotropic-magnet powder of a Sm-Co system and isotropic magnet powder of a Nd-Fe-B system, is used for magnet application devices including a small motor. The magnet which the activity field and the amount of this bond magnet used have in a way of an increment every year according to the demand of the miniaturization of a device, thin-shape-izing, and lightweight-izing, and has various properties according to it is demanded. Although development of new magnet powder is actively performed from such a background, the magnet ingredient of a (rare earth R)-iron (Fe)-nitrogen (N) system, especially the magnet ingredient of a (Samarium Sm)-iron (Fe)-nitrogen (N) system attract attention in it, and early utilization is desired.

[0003] This Sm-Fe-N system magnet ingredient is what nitrided  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  which has  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  mold structure, what has the presentation of the  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$  neighborhood is most excellent in magnetic properties, and saturation magnetization  $4\pi\text{Is}=15.7\text{kG}$ , anisotropy field  $H_a=260\text{kOe}$ , and the basic physical properties of Curie point  $T_c=470$  degree C are clarified. Since that coercive force device is a nuclear growth type, this Sm-Fe-N system magnet ingredient needs to make magnet powder small even to a single domain particle 3 micrometers or less, for enlarging coercive force. Various the approaches of this impalpable-powder-izing are devised, and grinding by the ball mill, the vibration mill, attritor, a jet mill, etc. is mainly adopted. The Sm-Fe-N system magnet powder produced by such approach is used as raw-material magnet powder of a bond magnet, and is used as a bond magnet by using organic resin as a binder.

[0004] However, with the resin bond magnet which used organic resin as the binder, although early magnetic properties are good, the problem that magnetic properties deteriorate with the passage of time arises, and solution of this aging has been a big technical problem. The cause of this aging is in that Sm to which Sm-Fe-N system magnet powder tends to oxidize, and Fe are a subject's presentations, and magnet powder being impalpable powder and surface area being large, and is considered that the oxygen which exists in a bond magnet, and the invading oxygen are to oxidize magnet powder gradually. For this reason, for magnetic-properties degradation prevention, it becomes important to give oxidation resistance to Sm-Fe-N system magnet powder.

[0005] The approach of making it into the magnet particle by which the nonmagnetic coat which it succeeds in the attempt which gives oxidation resistance to Sm-Fe-N system magnet powder from the former, for example, consists of a metal, an inorganic compound, or an organic compound is formed in the magnet particle front face is learned (JP,5-190311,A). Metals here are the alloys containing Zn, Sn, Cu, In, Pb, Ga, Sb, and these, or these compounds, and inorganic compounds are the nitride of said metal, and carbide, and they are fatty-acid salts as an organic compound. It is supposed that the element which is a low-melt point point and forms Fe and a nonmagnetic compound at low temperature especially among these is suitable.

[0006] Moreover, the approach of forming in a magnet powder particle front face the metal coat



which makes the main constituent at least one sort of Sn, Pb, In, nickel, and Cu of 0.2 - 25% of thickness to the mean particle diameter of a particle is learned (JP,5-230501,A). It is supposed as this coat shaping approach that the electroless deposition method is suitable.

[0007] Moreover, the approach of using as the magnet powder which mixed the oxide powder of at least one sort of elements chosen from Zn, Sn, Pb, and Bi and grain-like calcium to magnet powder at a predetermined rate, and this mixture was made to heat and react to it in an inert atmosphere, processed the acquired resultant in water or a weak acid water solution, and covered the particle front face with said metal is learned (JP,5-326229,A).

[0008] Moreover, the approach of adding organometallic compounds, such as diethylzinc, after pulverizing, making carry out decomposition generation by optical exposure, and using a powder front face as the magnet powder which carried out Zn coat is learned (JP,8-143913,A).

[0009] As mentioned above, the conventional oxidation-resistant grant technique has many which form a low-melt point point element, especially Zn in the front face of magnet powder as a coat. Taking advantage of the description of Zn of a low-melt point point, this approach sticks Zn with the particle front face of Sm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>Nx system magnet powder, decreases the surface roughness of a magnet particle front face, and prevents oxidation of magnet powder.

[0010]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] As mentioned above, the biggest problem which has barred utilization of a Sm-Fe-N system magnet ingredient is aging of a magnet ingredient, and it is thought that the greater part of this cause is in oxidation. For this reason, it is an important technical problem to give oxidation resistance to magnet powder. Although the above-mentioned approach is learned as an attempt which solves this technical problem, the Sm-Fe-N system magnet ingredient which gave oxidation resistance by these approaches has not resulted in utilization yet.

[0011] Moreover, a Sm-Fe-N system magnet ingredient is the impalpable powder which became a single domain particle 3 micrometers or less as mentioned above. the 2-17 system SmCo magnet and Nd-Fe-B system super-quenching flake which have been used for the conventional rare earth system bond magnet, and HDDR -- the mean particle diameter is the thing of the magnitude of 100 micrometers - 400 micrometers which is easy to treat, and the Nd-Fe-B system anisotropy powder by law is built so that a manufacturing installation may also suit the magnitude. On the other hand, it is hard to treat the impalpable powder 3 micrometers or less of a Sm-Fe-N system magnet ingredient, and it cannot suit the conventional manufacturing installation easily, either. It is one of the causes by which this bars utilization of a Sm-Fe-N system magnet ingredient.

[0012] This invention aims at offering the Sm-Fe-N system magnet ingredient powder which gave oxidation resistance by different approach from the former, its manufacture approach, and the bond magnet using this powder in view of this situation. Moreover, this invention also makes it the object to offer the Sm-Fe-N system magnet ingredient powder floc which is easy to obtain as magnitude of conventional powder extent which is easy to deal with it, its manufacture approach, and the bond magnet using this floc, though it has oxidation resistance.

[0013]

[Means for Solving the Problem] In order to attain said object, the R<sub>2</sub>T<sub>17</sub>Nx system magnet ingredient powder of this invention is characterized by consisting the front face in the end of an alloy powder it is mainly concerned with an R<sub>2</sub>T<sub>17</sub>Nx phase, and this end of an alloy powder of one of inorganic compounds chosen from a wrap oxide and an acid nitride. However, R is at least one sort of rare earth elements which make Sm indispensable, T is at least one sort of metallic elements which make Fe indispensable, and x is a numeric value in the range of 2.6-3.2. By considering as such a configuration, it can consider as the R<sub>2</sub>T<sub>17</sub>Nx system magnet ingredient powder (Sm-Fe-N system magnet ingredient powder) which has oxidation resistance. This magnet ingredient powder gives oxidation resistance by using the inorganic compound which consists the front face in the end of an alloy powder of a wrap oxide or an acid nitride as an antioxidizing layer unlike the conventional method of using Zn etc.

[0014] In said R<sub>2</sub>T<sub>17</sub>Nx system magnet ingredient powder, it is desirable that an inorganic compound consists of an inorganic silicon compound. According to this desirable example, an inorganic compound can be used as the stable antioxidizing layer. An inorganic silicon compound is specifically a silicon oxide or a silicon acid nitride. As for an inorganic silicon compound, it is still

more specifically desirable to have one which is chosen from the network structure which consists of the network structure and Si-O association which consist of Si-O association, and Si-N association of the network structures. These network structures are very stable and the oxidation in the end of an alloy powder by the oxygen in air is fully controlled by the wrap network in the front face in the end of an alloy powder. thus, the so-called Si-O system which has the Si-O network structure or the Si-O-N network structure for the front face in the end of an alloy powder or a Si-O-N system inorganic compound (ceramics) -- a wrap -- the oxidation in the end of an alloy powder is effectively controlled by things.

[0015] In said R2T17NX system magnet ingredient powder, it is desirable that the mean particle diameter in the end of an alloy powder is 3 micrometers or less. According to this desirable example, since powder serves as a single domain particle mostly, coercive force can be enlarged.

[0016] Moreover, in order to attain said object, R2T17NX system magnet ingredient powder floc of this invention is characterized by said R2T17NX system magnet ingredient powder having constituted the shape of an aggregate whose average diameter is 30 micrometers - 400 micrometers. By considering as such a configuration, it is easy to treat powder, is easy to suit the conventional manufacturing installation, and can consider as the suitable magnet powder object for bond magnets.

[0017] Moreover, in said R2T17NX system magnet ingredient powder floc, it is desirable that said easy axis in the end of an alloy powder is carrying out orientation in the fixed direction. According to this desirable example, it becomes possible to harness the magnetic properties which were excellent in the R2T17NX system magnet ingredient.

[0018] The bond magnet of this invention is characterized by using as a component at least either which is chosen from said R2T17NX system magnet ingredient powder and said R2T17NX system magnet ingredient powder floc. By making it such a configuration, it can consider as the bond magnet which controlled aging taking advantage of the magnetic properties which were excellent in R2T17NX system magnet ingredient powder and R2T17NX system magnet ingredient powder floc.

[0019] Moreover, in order to attain said object, the manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder of this invention is characterized by to include the process which makes said silicon content polymer adhere to said front face in the end of an alloy powder, and the process which converts the silicon content polymer adhering to said front face into an inorganic silicon compound by making the solution containing a silicon content polymer distribute the end of an alloy powder it is mainly concerned with an R2T17NX phase. However, each of R, T, and x is the same as that of the above.

[0020] According to the manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder of this invention, the R2T17NX system magnet ingredient powder (Sm-Fe-N system magnet ingredient powder) which has oxidation resistance can be manufactured efficiently. That is, the front face in the end of an alloy powder can be certainly covered with a silicon compound by making a silicon content polymer adhere into a solution in the end of an alloy powder. Moreover, an inorganic silicon compound is a compound desirable as a stable antioxidizing layer as mentioned above.

[0021] In the manufacture approach of said R2T17NX system magnet ingredient powder, before converting a silicon content polymer into an inorganic silicon compound, it is desirable to separate the solution of an excess from the end of an alloy powder the solution adhered. Since according to this desirable example the inorganic compound component (ceramic component) of an excess can be removed and the nonmagnetic component in magnet ingredient powder can be decreased, magnetic properties can be raised. Moreover, after separating the solution of an excess, it is desirable to carry out evaporation clearance of the solvent which remains on the front face in the end of an alloy powder further.

[0022] Moreover, in the manufacture approach of said R2T17NX system magnet ingredient powder, it is desirable that a means to separate the solution of an excess from the end of an alloy powder includes centrifugal separation. According to this desirable example, the amount of the solution which adhered in the end of an alloy powder can be adjusted easily. In order to supply a required silicon content polymer, as for the adhering solution, considering as the minimum amount is desirable.

[0023] Moreover, in order to attain said object, the manufacture approach of the R2T17NX system magnet ingredient powder floc of this invention is characterized by obtaining the floc which said end



of an alloy powder condensed massive in the manufacture approach of said R2T17NX system magnet ingredient powder by making a silicon content polymer adhere to the front face in the end of an alloy powder which is mainly concerned with an R2T17NX phase. By considering as such a configuration, it is easy to treat powder, and is easy to suit the conventional manufacturing installation, and the suitable magnet powder object for bond magnets can be acquired efficiently.

[0024] Moreover, in the manufacture approach of said R2T17NX system magnet ingredient powder floc, before converting into an inorganic silicon compound the silicon content polymer which it be and adhered to said front face after making a silicon content polymer adhere to the front face in the end of an alloy powder, it be desirable by making an external magnetic field act to make the orientation of the easy axis carry out in the fixed direction. According to this desirable example, it is R2T17NX. The magnet ingredient powder floc which harnessed the magnetic properties which were excellent in the system magnet ingredient can be manufactured efficiently.

[0025] Moreover, in the manufacture approach of said R2T17NX system magnet ingredient powder floc, it is desirable to separate the solution of said excess, making the orientation of the easy axis carry out in the fixed direction. According to this desirable example, the orientation of the easy axis of R2T17NX system magnet ingredient powder can be made to be able to carry out in the fixed direction, and it can fix. That is, it is because it will fix while the silicon content polymer by which the solvent which remains if the solution of an excess is separated began evaporation promptly, and was condensed had condensed magnet powder. The magnet ingredient powder floc which harnessed the magnetic properties which excelled [ do / in this way ] in the R2T17NX system magnet ingredient can be manufactured.

[0026] Moreover, in the manufacture approach of said R2T17NX system magnet ingredient powder floc, it is desirable to separate a solution from said floc into a vacuum or an inert atmosphere. As for touching a lot of oxygen in the condition that the silicon content polymer is not to cover a powder front face by sufficient concentration, possibility that magnet powder will oxidize becomes large. Therefore, the magnet ingredient powder floc which harnessed the magnetic properties which were excellent in the R2T17NX system magnet ingredient can be manufactured by separating a solution in a vacuum or an inert atmosphere like the above-mentioned desirable example. This approach is applicable also to the manufacture approach of R2T17NX system magnet ingredient powder.

[0027] Moreover, in the manufacture approach of said R2T17NX system magnet ingredient powder floc, it is desirable to convert a silicon content polymer into an inorganic silicon compound in a 80-150-degree C temperature region. According to this desirable example, the silicon content polymer as a precursor can be converted into an inorganic silicon compound, without degrading the magnetic properties of R2T17NX system magnet ingredient powder (ceramics-izing). If 150 degrees C is exceeded, a possibility that magnetic properties may deteriorate will arise. When less than 80 degrees C, changeover to an inorganic silicon compound becomes on the other hand, less easy. This approach is also applicable also to the manufacture approach of R2T17NX system magnet ingredient powder.

[0028] Moreover, in the manufacture approach of said R2T17NX system magnet ingredient powder floc, it is desirable by introducing an oxygen atom into a silicon content polymer to convert into the inorganic silicon compound which has one which is chosen from the network structure which consists this silicon content polymer of the network structure and Si-O association which consist of Si-O association, and Si-N association of the network structures. According to this desirable example, as mentioned above, a front face is covered with a Si-O system or the Si-O-N system ceramics, and the magnet powder with which oxidation was controlled effectively can be manufactured. As a silicon content polymer, polysilazane is desirable. These approaches are also applicable also to the manufacture approach of R2T17NX system magnet ingredient powder.

[0029] Moreover, in the manufacture approach of said R2T17NX system magnet ingredient powder floc, after converting a silicon content polymer into an inorganic silicon compound, it is desirable to grind so that an average diameter may be set to 30 micrometers - 400 micrometers. According to this desirable example, it can consider as floc in the alloy-powder end of the magnitude which is easy to treat. By the manufacture approach of this invention, if the front face in the end of an alloy powder is covered with silicon system ceramics, such as a Si-O system and a Si-O-N system, since [ to which mean particle diameter crosses said range ] it becomes massive, powdered floc will usually be taken

as the magnitude of the range which breaks this massive powder floc and the above tends to treat.  
[0030]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, the gestalt of desirable operation of this invention is explained. The R2T17NX phase which is the main phase which constitutes the R2T17NX system magnet ingredient powder of this invention uses Fe as an indispensable component for Sm as T as R. An Sm2Fe17NX phase can be mentioned as a typical alloy phase of this phase. Especially, the Sm2Fe17N three phase circuit has possibility of becoming the magnet ingredient which was excellent from the physical-properties value.

[0031] Although the Sm2Fe17NX phase is mainly targetted for this invention, in order that it may use as the outstanding magnet ingredient the alloy mainly concerned with this phase, what added various alloying elements and changed the presentation is made into the object. For example, what permuted a part of samarium (Sm) with other rare earth elements may be used as rare earth elements R in an R2T17NX phase. As an element which permutes Sm, at least one rare earth elements chosen from Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, and Lu are mentioned. Below 50 atom % of the amount of permutations in this case is desirable. It is because there is a possibility of magnetic properties falling and spoiling practicability when the amount of permutations exceeds 50 atom %.

[0032] Moreover, a metallic element T may use what permuted iron [ some ] (Fe) by other metallic elements. As an element which permutes Fe, at least one element chosen from Co, Ti, V, Cr, Mn, nickel, Cu, Zn, Zr, Hf, Nb, Ta, Mo, W, Ga, and aluminum is mentioned. Below 55 atom % of the amount of permutations in this case is desirable. It is because there is a possibility of magnetic properties falling and spoiling practicability like the above-mentioned when the amount of permutations exceeds 55 atom %.

[0033] If the desirable amount of permutations is taken into consideration, the following formulas can show an R2T17NX phase.

$(\text{SmaR}'b)2(\text{FecT}'d)17\text{NX} \quad (1)$

R' is rare earth elements which permute Sm, and its element specifically illustrated above is desirable here. T' is a metallic element which permutes Fe and its element specifically illustrated above is desirable. a, b, c, and d are numeric values within the limits shown by  $0.5 \leq a \leq 1$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $a+b=1$ ,  $0.45 \leq c \leq 1$ ,  $0 \leq d \leq 0.55$ , and  $c+d=1$ , respectively, and x is the numeric value of the range of 2.6-3.2.

[0034] In addition, although  $x=2.6-3.2$  are permitted as a practical use property, as for the content of Nitrogen N,  $x=2.6-3.0$  are still more desirable on magnetic properties, and it shows the magnetic properties in which the case of  $x=3$  was most excellent.

[0035] Thus, suppose that an R2T17NX phase is called on these descriptions also including what introduced the permutation element. Moreover, as long as an R2T17NX phase is mainly in the R2T17NX system magnet ingredient of this invention, it may contain the oxide and alpha-Fe which make representation SmO2 intermingled slightly, and the impurity which is not avoided on manufacture in addition to this.

[0036] Hereafter, the example is shown and explained about the powder production approach of the Sm2Fe17NX system magnet ingredient which is used for this invention and which it is in the typical end of an alloy powder.

[0037] It is made the alloy lump which does the RF dissolution of the Sm-Fe binary system alloy, produces a casting lump, does equalization heat treatment of it over 12 hours at about 1100 degrees C, and makes the main phase Sm2Fe17 phase (Th2Zn17 mold structure). this alloy lump -- machine grinding -- hydrogen absorption grinding is carried out, and it is made powder 150 micrometers or less, and then heat-treats and nitrides in nitrogen-gas-atmosphere mind. That temperature has optimal 470 degrees C, and requires about 100 hours in this case. If it is furthermore made an elevated temperature, nitriding will be completed for a short time. However, since the Sm2Fe17NX phase nitrided when about 600 degrees C was exceeded begins decomposition, nitriding at an elevated temperature is not more desirable than 600 degrees C. Although Sm2Fe17 phase turns into an Sm2Fe17NX phase by nitriding, the crystal structure is the same and is Th2Zn17 mold structure. However, by trespass of N, c axis is large and, as for a crystal lattice, elongation and an a-axis are also extended. In addition, annealing treatment is needed, in order for a powdered surface part to serve as excess of nitrogen, to become amorphous and to make it a uniform nitrogen presentation



after that, although nitriding will be performed quickly, if it heat-treats in ammonia. It becomes the magnet powder which has the magnetic properties which were excellent when this powder 150 micrometers or less was pulverized with the jet mill or the ball mill after this and it was made powder 3 micrometers or less. It is desirable to carry out at the above process, without making oxygen touched as much as possible, and to control oxidation of magnet powder.

[0038] On the other hand, as for a wrap inorganic compound, it is specifically desirable that they are a Si-O system or a Si-N-O system inorganic compound (ceramics), and the end of an alloy powder is not cared about, even if these ceramics is crystals and it is amorphous. Although it will crystallize if the ceramics of these systems is generally heat-treated, the R2T17NX phase of the magnetic properties deteriorating in many cases, if put to an elevated temperature, and heat-treating at an elevated temperature is not desirable as mentioned above. Therefore, stopping in the amorphous condition is desirable, without making it crystallize.

[0039] This Si-O system and the Si-N-O system ceramics can manufacture the silicon content polymer used as for example, a ceramic precursor as start raw materials. By applying this silicon content polymer and oxidizing under atmospheric air, ceramics-ization advances, ceramics-ization is mostly completed by further 80-150-degree C heat treatment, and it becomes the Si-O system or Si-N-O system ceramics of an amorphous condition. If ceramics-ization is thoroughly performed by heat treatment, an amorphous silicon O<sub>2</sub> will usually be formed. However, N will be contained as it is imperfect.

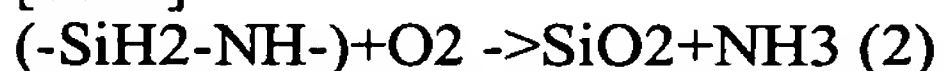
[0040] Thus, as a ceramic precursor polymer, perhydro polysilazane can specifically be used for polysilazane and a pan, for example. Perhydro polysilazane is using (-SiH<sub>2</sub>-NH-) as the basic unit by what only hydrogen has combined with the structure (-Si-N-) of a principal chain as a side chain. This perhydro polysilazane produces the complex of dichlorosilane and a pyridine, and is compounded by making ammonia react to it. An example of the molecular structure of this perhydro polysilazane is shown in drawing 2. However, the actual molecular structure contains many complicated and irregular annular sections. As for number average molecular weight, it is desirable to use what has the few content of carbon (C) and oxygen (O) about by 500 to 2500.

[0041] Moreover, perhydro polysilazane has the description of being meltable, in almost all organic solvents, such as aromatic series and ester, and tends to treat it. however, it reacts with the matter which has an OH radical (hydroxyl group), and hydrolyzes -- \*\*\*\* -- the activity of the polar solvent which cannot use it and dissolves water of neither water nor alcoholic solvent is also desirable.

Desirable solvents are a xylene and dibutyl ether.

[0042] Perhydro polysilazane is converted into an amorphous substance SiO<sub>2</sub> by oxidation in atmospheric air, and/or hydrolysis by the steam. The reaction formula is as follows.

[0043]



Although processing at 400 degrees C or more usually needs among atmospheric air in order to convert perhydro polysilazane into an amorphous substance SiO<sub>2</sub>, it can ceramics-ize at 80-150 degrees C by adding the accelerator of a minute amount. Since magnetic properties will deteriorate in many cases if put to an elevated temperature, an R2T17NX phase alloy has as much as possible desirable inversion at low temperature. Therefore, the inversion to the amorphous substance SiO<sub>2</sub> of perhydro polysilazane has desirable 80-150 degrees C. At less than 80 degrees C, there is a possibility that a reaction may become it is late and imperfect, and on the other hand, if 150 degrees C is exceeded, a possibility that magnetic properties may fall will arise.

[0044] Although the thickness of the isotropic magnet powder of the super-quenching flake of current and the Nd-Fe-B system currently used so much is 20-30 micrometers, width of face is about 100-400 micrometers. Moreover, the anisotropic-magnet powder of a Nd-Fe-B system of the particle diameter is also about 50-400 micrometers. Thus, the rare earth system magnet powder of high performance has pressed and formed the powder of big particle diameter into a bond magnet.

[0045] Since Sm-Fe-N system magnet ingredient powder is fine powder called the mean particle diameter of 3 micrometers or less, it has problems, like the flow nature at the time of the charge is bad, and it is hard to treat it. However, the R2T17NX system magnet ingredient powder of this invention uses being fixed magnet powder's condensing in the process in which a silicon content

polymer is made to adhere to the perimeter, and condensing by ceramics-ization of a polymer, and in case it grinds after making a polymer ceramics-ize (crack), it can make it the almost same particle diameter (an average diameter is specifically 30-400 micrometers) as the magnitude of the conventional magnet powder.

[0046] In massive floc, although each magnet powder is a single domain particle, i.e., anisotropic-magnet powder, since each magnet powder serves as a small magnet and adsorbs and suits each other, an isotropic, magnetic nearly perfect property is shown by floc. Although this isotropic magnet massive floc is practical as isotropic magnet powder, it examined using it as an anisotropic-magnet object by massive floc so that it may pull out this property since an R2T17NX system magnet ingredient is the anisotropic-magnet powder which was originally excellent. When made the end of an alloy powder soak and adhere to the solution containing a silicon content polymer, the one direction was made to carry out orientation of the anisotropic-magnet particle of each [ the condition that the solution of an excess is attached ] all over a magnetic field, separation clearance of the solution of an excess was carried out in this condition and the polymer was subsequently ceramics-ized, after each magnet particle had carried out orientation to the one direction, the polymer became an amorphous silicon O<sub>2</sub>, and it became the massive floc which fixed magnet powder. When this floc was cracked finely, it considered as massive powder and those magnetic properties were measured, it became clear to have the magnetic properties of the outstanding anisotropy. The easy axis of each anisotropic-magnet particle which forms this massive floc has turned to the one direction in one lump, and this is considered to be because for the easy axis to have turned to the one direction also as the whole lump. The anisotropic-magnet powder of this massive floc was able to be treated like the anisotropic-magnet powder of the conventional Nd-Fe-B system.

[0047] Moreover, how to manufacture the magnet ingredient powder which consists of ceramics of the end of an alloy powder, a Si-O system, or a Si-N-O system was examined. First, after having melted the perhydro polysilazane as a ceramic precursor polymer to the xylene of a solvent, having produced the solution, putting in the alloy-powder end of impalpable powder into it and fully stirring with a stirring rod, the container was leaned, the solution was moved to another container, and it considered only as magnet powder and the adhering solution. In this condition, it moved to the equipment which can carry out evacuation, and exhausted, and evaporation scattering was carried out and the xylene was removed. In order to perform this processing early in time, it is good to raise temperature to about 100 degrees C. Moreover, you may carry out in inert atmospheres, such as not a vacua but nitrogen gas, and argon gas. However, if there are oxygen and water, it will decompose in the condition of having melted into the solvent, and perhydro polysilazane will be set to SiO<sub>2</sub> of a particle. SiO<sub>2</sub> of a particle has a possibility that aging in which the front face of magnet powder is not fully covered by SiO<sub>2</sub>, but oxidation produces a magnet powder front face in the case of subsequent exposure among atmospheric air since it is not suitable for that of a wrap, and magnetic properties deteriorate may occur. For this reason, as for clearance of a solvent, it is desirable to carry out in the condition that neither oxygen nor water exists as much as possible.

[0048] Moreover, it depends for the coating weight of perhydro polysilazane on the amount contained in the solution, and the amount of the solution adhering to magnet powder. Although the amount of dissolutions of the perhydro polysilazane in a solution is controllable in preparation of a solution, control is difficult for the amount of the solution adhering to magnet powder. Then, the approach by centrifugal separation was examined as an approach of making the minimum the amount of solutions adhering to magnet powder. The solution was able to be flown was able to apply the end of an alloy powder [ that a solution is attached in an inert atmosphere ] to the centrifugal separator, it was able to be made only the solution which has adhered to magnet powder thinly, and the solution of an excess was able to be removed. In this case, the amount of the solution which adheres to choosing the rotational frequency and time amount of a centrifugal separator more can be controlled now.

[0049] Moreover, in order to carry out clearance of the solution by such evacuation and centrifugal separation, or a solvent all over a magnetic field, it is good to use the sintered magnet of the high performance of the magnetized Nd-Fe-B system. Magnet powder can draw near to this sintered magnet, and it can process in the condition of having orientation-ized to the one direction. For example, putting in the end of an alloy powder [ that the solution has adhered to evacuation



equipment ] in the condition of having attracted to the sintered magnet, or by putting in the end of an alloy powder [ that attach a sintered magnet in some containers of a centrifugal separator, and the solution has adhered there ], and attracting to a sintered magnet, magnet powder is easily orientation-ized to an one direction, a solution can be separated or evaporation clearance of the solvent can be carried out.

[0050]

[Example] Next, the example of this invention is explained.

[0051] Weighing capacity of the predetermined amount was carried out, it was put into the crucible, it dissolved by high-frequency induction heating in argon gas, and Sm metal, electrolytic iron, and titanium sponge were cast to mold. The casting lump was held at about 1100 degrees C in argon gas for 12 hours, and it was made homogeneity. The part was investigated by the X diffraction after cooling slowly to a room temperature, at \*\* and the time, most was the phase of Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub> mold structure, and the diffraction line of alpha-Fe was extent a trace is slightly accepted to be. Moreover, it was checked that the alloy of the presentation which Sm is Sm<sub>2.01</sub> (Fe<sub>0.995</sub>Ti<sub>0.005</sub>) <sub>17</sub> if Ti expresses with Fe and the remainder expresses with a chemical formula 0.33% of the weight 24.16% of the weight, and was planned mostly is made by the component analysis.

[0052] The alloy lump after this homogenization was divided and it put into the high pressure vessel made from stainless steel, and hydrogen inert gas replacement of the ambient atmosphere in a container was carried out, the hydrogen-gas-pressure force was raised to 40 kgf/cm<sup>2</sup>, and it put into the electric furnace. Since an alloy lump began to absorb hydrogen at about 90 degrees C and the hydrogen-gas-pressure force declined when temperature up was carried out gradually, hydrogen gas was added and the pressure was maintained at 40 kgf/cm<sup>2</sup>. Hydrogen gas is exhausted in the place which absorption of hydrogen ended, a degree of vacuum is lengthened to 10<sup>-5</sup>Torr at about 310 degrees C, OFF extracted hydrogen gas, put in nitrogen gas instead, raised the nitrogen gas pressure force to 50 kgf/cm<sup>2</sup>, raised it to 470 degrees C, and nitrogen was made to absorb. It raised to 520 more degrees C, and nitriding was promoted, it held at this temperature for 2 hours, and the high pressure vessel was taken out and annealed from the electric furnace. The alloy was classified by the ejection sieve from the high pressure vessel, and nitride powder 150 micrometers or less was obtained. Yield was 95%. The remainder is alpha-Fe mostly and Fe which remained since Sm of a lump's surface part flew and escaped from this at the time of heat treatment of homogenization turns into alpha-Fe. a part for alpha-Fe which is not nitrized from the difference (increment) of the weight at the time of the charge and recovery -- amending -- the amount of the nitrogen in the end of an alloy powder -- about -- it was x= 3.0. That is, it will be shown by Sm<sub>2.01</sub> (Fe<sub>0.995</sub>Ti<sub>0.005</sub>) <sub>17</sub>N<sub>3.0</sub>. The air-current type jet mill ground nitrogen gas for this powder as carrier gas, and impalpable powder with a mean particle diameter of 1.8 micrometers was obtained.

[0053] Next, the xylene solution which dissolved perhydro polysilazane 5% of the weight was produced. In order that the used perhydro polysilazane may promote ceramics-ization at low temperature, the acetylacetonato complex which contains nickel, Pt, Pd, or aluminum as a metal is added. The impalpable powder of the alloy used as the above-mentioned nitride was thrown in and stirred in this solution, and collected one, with the solution adhered, and put impalpable powder into the container of a package and a centrifugal separator, and it made the filter paper rotate it, separated the solution of an excess, and was taken as A sample. Another puts in the impalpable powder to which the solution was attached into the container of the centrifugal separator equipped with the magnetized Nd-Fe-B system sintered magnet, was made to stick to a sintered magnet through a filter paper, rotated the centrifugal separator, separated the solution of an excess, and was taken as B sample.

[0054] the constant temperature which can carry out evacuation after it wrapped A sample in the filter paper and B sample has stuck to a sintered magnet -- evacuation was put in and carried out to the container and it raised to about 100 degrees C, and evaporation clearance of the xylene was carried out and it dried. It sent into after [ cooling ] atmospheric air at the room temperature, the flocs of massive impalpable powder were collected, these were cracked, and it was made 30-400-micrometer massive floc. It processed at 120 degrees C in atmospheric air after that for 2 hours, and perhydro polysilazane was converted into amorphous SiO<sub>2</sub>.

[0055] After returning to the room temperature, the magnetic properties were measured with



oscillating sample magnetic-measurement equipment (VSM). Orientation of the measurement sample was carried out all over the magnetic field, and after it magnetized with the wax, having applied the pulse magnetic field of 6T (tesla) just before measuring a briquette, it was measured. The result is shown in drawing 1 .

[0056] Although B sample (curve 2) has large magnetization, it understands that magnetization is low for A sample (curve 1). Then, about A sample, the measurement sample was produced again, and wax immobilization was carried out in the non-magnetic field, without carrying out orientation in a magnetic field shortly in that case. The result of VSM measurement is the magnitude of magnetization of almost same extent as the last result, and it became clear that floc was isotropy. That is, it is thought that the massive floc which the impalpable powder which is a single domain particle carries out adsorption condensation, becomes isotropic and is being fixed to each other by the amorphous silicon O<sub>2</sub> since A sample carried out evaporation clearance of the xylene of a solvent in the non-magnetic field, therefore was cracked serves as an isotropic magnet. It can be said that A samples are about 7 kG(s), and the residual magnetization Br which is an intersection with a magnetization shaft is a value near the abbreviation one half of 12.6kG(s) of Br of B sample, and is isotropy mostly. On the other hand, since B sample was dried all over the magnetic field, the impalpable powder which is a single domain particle carries out orientation in the direction of a magnetic field, and is being fixed to it, and massive floc serves as an anisotropic magnet.

[0057] The accelerated test which leaves the above two samples at 120 degrees C among atmospheric air was performed for 100 hours. Although VSM measurement was performed and aging was investigated after extracting the part, carrying out orientation in a magnetic field every 10 hours and fixing with a wax, there was almost no degradation of magnetic properties. That is, in order that the impalpable powder of a magnet alloy may be covered and may not oxidize by the amorphous silicon O<sub>2</sub>, it is thought that degradation of magnetic properties does not break out.

[0058] The magnetic properties by the VSM measurement after carrying out an accelerated test for impalpable powder with a mean particle diameter [ having carried out jet mill grinding ] of 1.8 micrometers at 120 degrees C among atmospheric air as an example of a comparison for 2 hours are added to above-mentioned drawing 1 as a comparison sample (curve 3), and are indicated. This measurement sample expresses the magnetic properties of the easy direction of magnetization of the impalpable powder which is what carried out wax immobilization and is a single domain particle, carrying out magnetic field orientation. It thinks because magnetization fell compared with the magnetization curve of B sample so that clearly from drawing 1 , it was falling, so that coercive force (iH<sub>c</sub>) was also close to the reduction by half, and oxidation progressed.

[0059]

[Effect of the Invention] As explained above, according to this invention, aging can give oxidation resistance to the R2T17NX system magnet powder used as a problem that it is easy to carry out oxidation by covering the front face in the end of an alloy powder with the inorganic compound which consists of an oxide or an acid nitride.

[0060] Moreover, the R2T17NX system magnet powder floc of this invention is easy to obtain as magnitude of conventional magnet powder extent for bond magnets which is easy to treat.

[0061] Furthermore, by making the solution containing a silicon content polymer distribute the end of an alloy powder according to this invention By considering as the manufacture approach including the process which makes said silicon content polymer adhere to said front face in the end of an alloy powder, and the process which converts the silicon content polymer adhering to said front face into an inorganic silicon compound The R2T17NX system magnet powder with which oxidation resistance was given, or its floc can be manufactured rationally and certainly.

---

[Translation done.]

**\* NOTICES \***

**JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.**

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DESCRIPTION OF DRAWINGS**

---

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] It is the graph which shows the magnetization 4piI-magnetic field H curve of the magnet powder obtained in the example of this invention.

[Drawing 2] It is drawing showing an example of the molecular structure of the perhydro polysilazane about this invention.

[Description of Notations]

- 1 Property of Isotropic Magnet Massive Floc Produced in the Example
- 2 Property of Anisotropic-Magnet Massive Floc Produced in the Example
- 3 Property of Magnet Powder of Having Carried Out Accelerated Test in Atmospheric Air for Comparison

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

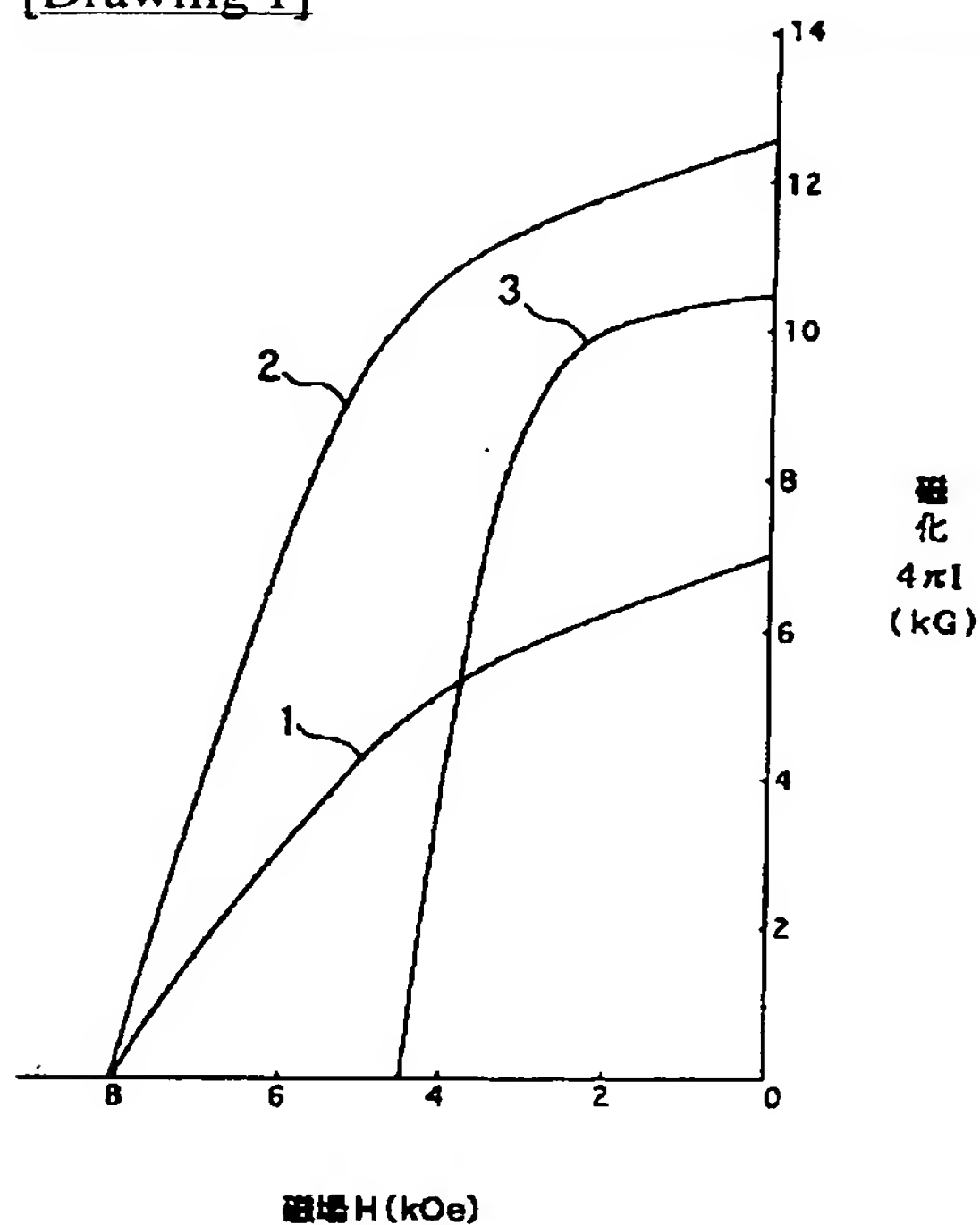
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

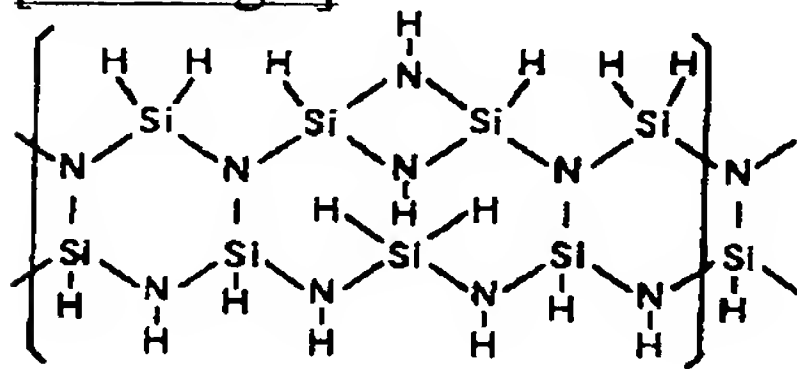
DRAWINGS

---

[Drawing 1]



[Drawing 2]



---

[Translation done.]



8/9

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開平11-135313  
(43) 公開日 平成11年(1999) 5月21日

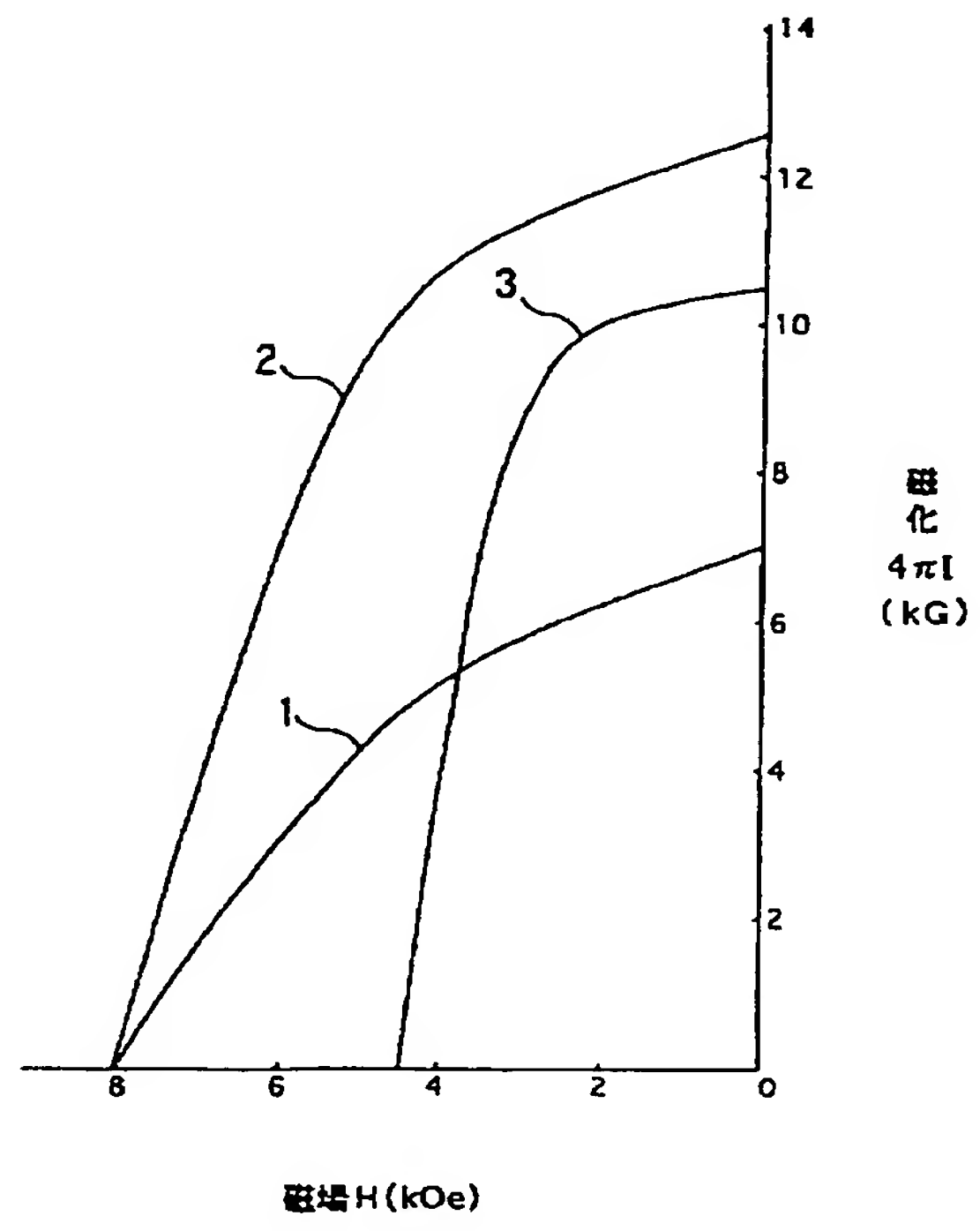
(51) IntCl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 1 F	1/06	H 0 1 F	1/06 A
B 2 2 F	1/00	B 2 2 F	1/00 Y
	1/02		1/02 C
H 0 1 F	1/08	H 0 1 F	1/08 A

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平10-242052	(71) 出願人	000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地
(22) 出願日	平成10年(1998) 8月27日	(72) 発明者	小嶋 清司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平9-232883	(72) 発明者	高橋 岳史 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内
(32) 優先日	平 9 (1997) 8月28日	(74) 代理人	弁理士 池内 寛幸 (外 1 名)
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 R 2 T 1 7 N X 系磁石材料粉末とその凝集体とそれらの製造方法およびボンド磁石

(57) 【要約】  
【課題】 モータなどに用いられるボンド磁石の原料磁石粉末である希土類 (R) - 鉄 (T) - 窒素 (N) 系磁石粉末に関し、磁気特性の経時変化の原因である酸化を防止し、扱い易い大きさの粉末を提供する。  
【解決手段】 R<sub>2</sub>T<sub>17</sub>N<sub>x</sub>系合金粉末をペルヒドロポリシラザンを有機溶媒に溶かした溶液に分散させて、この合金粉末の表面にペルヒドロポリシラザンを付着させ、磁場中で余分の溶液を遠心分離し、さらに真空中で溶媒を蒸発除去し、大気中にて80~150℃でペルヒドロポリシラザンを酸素または水蒸気と反応させてアモルファスSiO<sub>2</sub>とし、塊状となった合金粉末凝集体を解砕して平均直径が30~400μmの大きさの磁石粉末凝集体とした。



FP05-0116  
-0000-10

05.7.12

SEARCH REPORT

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】  $R_2T_{17}Nx$ 相を主とする合金粉末と、この合金粉末の表面を覆う酸化物および酸窒化物から選ばれるいずれかの無機化合物とからなることを特徴とする  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末。ただし、 $R$ は、 $Sm$ を必須とする少なくとも1種の希土類元素であり、 $T$ は、 $Fe$ を必須とする少なくとも1種の金属元素であり、 $x$ は、2.6～3.2の範囲にある数値である。

【請求項2】 無機化合物が無機珪素化合物である請求項1に記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末。

【請求項3】 無機珪素化合物が、 $Si-O$ 結合からなるネットワーク構造および  $Si-O$ 結合と  $Si-N$ 結合とからなるネットワーク構造から選ばれるいずれかのネットワーク構造を有し、合金粉末を覆う前記ネットワーク構造により、前記合金粉末の酸化が抑制されている請求項2に記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末。

【請求項4】 合金粉末の平均粒径が  $3\mu m$ 以下である請求項1～3のいずれかに記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末が凝集して平均直径が  $30\mu m \sim 400\mu m$ の凝集塊状をなしていることを特徴とする  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体。

【請求項6】 磁化容易軸が一定の方向に配向している請求項5に記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体。

【請求項7】 少なくとも、請求項1～4に記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末および請求項5～6に記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体から選ばれるいずれか一つを構成要素とすることを特徴とするボンド磁石。

【請求項8】  $R_2T_{17}Nx$ 相を主とする合金粉末を、珪素含有ポリマーを含む溶液に分散させることにより、前記合金粉末の表面に前記珪素含有ポリマーを付着させる工程と、前記表面に付着した珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換する工程とを含むことを特徴とする  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末の製造方法。ただし、 $R$ は、 $Sm$ を必須とする少なくとも1種の希土類元素であり、 $T$ は、 $Fe$ を必須とする少なくとも1種の金属元素であり、 $x$ は、2.6～3.2の範囲にある数値である。

【請求項9】 珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換する前に、溶液が付着した合金粉末から余分の溶液を分離する請求項8に記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末の製造方法。

【請求項10】 合金粉末から余分の溶液を分離する手段が、遠心分離を含む請求項9に記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末の製造方法。

【請求項11】 請求項8～10のいずれかに記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末の製造方法において、 $R_2T_{17}Nx$ 相を主とする合金粉末の表面に珪素含有ポリマーを付着させる工程により、前記合金粉末が塊状に凝集した凝集体を得ることを特徴とする  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉

末凝集体の製造方法。

【請求項12】 合金粉末の表面に珪素含有ポリマーを付着させた後であって前記表面に付着した珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換する前に、外部磁場を作用させることにより、磁化容易軸を一定の方向に配向させる請求項11に記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法。

【請求項13】 磁化容易軸を一定の方向に配向させながら前記余分の溶液を分離する請求項11または12に記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法。

【請求項14】 真空中または不活性雰囲気中において、前記凝集体から溶液を分離する請求項11～13のいずれかに記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法。

【請求項15】 珪素含有ポリマーを  $80 \sim 150^\circ C$ の温度域で無機珪素化合物に転換する請求項11～14のいずれかに記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法。

【請求項16】 珪素含有ポリマーに酸素原子を導入することにより、この珪素含有ポリマーを、 $Si-O$ 結合からなるネットワーク構造および  $Si-O$ 結合と  $Si-N$ 結合とからなるネットワーク構造から選ばれるいずれかのネットワーク構造を有する無機珪素化合物に転換する請求項11～15のいずれかに記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法。

【請求項17】 珪素含有ポリマーがポリシラザンである請求項11～16のいずれかに記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法。

【請求項18】 珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換した後に、平均直径が  $30\mu m \sim 400\mu m$ となるように粉砕する請求項11～17のいずれかに記載の  $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、モータやスピーカなど磁石応用機器に多用されているボンド磁石用として有用な磁石粉末とその凝集体とそれらの製造方法に関するものであり、さらにはボンド磁石に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 $Sm-Co$ 系の異方性磁石粉末や  $Nd-Fe-B$ 系の等方性磁石粉末などの高性能希土類系磁石粉末を用いた高磁気特性のボンド磁石が小型モータを始めとした磁石応用機器に使用されている。このボンド磁石の使用分野および使用量は機器の小型化、薄型化、軽量化の要求に従って年々増加の一途にあり、またそれに応じて多様な特性を有する磁石が要求されている。このような背景から、新しい磁石粉末の開発が活発に行われているが、そのなかで希土類 ( $R$ ) - 鉄 ( $Fe$ ) - 窒素 ( $N$ ) 系の磁石材料、特にサマリウム ( $Sm$ ) - 鉄 ( $Fe$ )

e) -窒素(N)系の磁石材料が注目されており、早い実用化が望まれている。

【0003】このSm-Fe-N系磁石材料は、Th<sub>2</sub>Zn<sub>17</sub>型構造を有するSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>を窒化したものでSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>3</sub>付近の組成を有するものが最も磁気特性が優れており、飽和磁化 $4\pi I_s = 15.7 \text{ kG}$ 、異方性磁界 $H_a = 260 \text{ kOe}$ 、キュリー点 $T_c = 470^\circ\text{C}$ という基本物性が明らかにされている。このSm-Fe-N系磁石材料は、その保磁力機構が核成長タイプであるために、保磁力を大きくするには磁石粉末を $3 \mu\text{m}$ 以下の単磁区粒子にまで小さくする必要がある。この微粉末化の方法は種々考案され、主として、ボールミル、振動ミル、アトライター、ジェットミルなどによる粉碎が採用されている。このような方法で作製されたSm-Fe-N系磁石粉末は、ボンド磁石の原材料磁石粉末として用いられ、有機樹脂をバインダーとしてボンド磁石にされる。

【0004】しかし、有機樹脂をバインダーとした樹脂ボンド磁石では、初期の磁気特性は良好であるものの、時間の経過とともに磁気特性が劣化するという問題が生じ、この経時変化の解決が大きな課題となっている。この経時変化の原因は、Sm-Fe-N系磁石粉末が酸化し易いSmやFeが主体の組成であること、および磁石粉末が微粉末であって表面積が大きいことにあり、ボンド磁石内に存在する酸素や侵入する酸素が徐々に磁石粉末を酸化することにあると考えられている。このため磁気特性劣化防止のためには、Sm-Fe-N系磁石粉末に耐酸化性を付与することが重要となる。

【0005】Sm-Fe-N系磁石粉末に耐酸化性を付与する試みは従来から為されており、例えば、金属、無機化合物または有機化合物から構成される非磁性被覆が磁石粒子表面に形成されている磁石粒子とする方法が知られている(特開平5-190311号公報)。ここでいう金属とは、例えばZn, Sn, Cu, In, Pb, Ga, Sb、これらを含む合金またはこれらの化合物であり、無機化合物とは前記金属の窒化物、炭化物であり、有機化合物としては脂肪酸塩である。これらのうちで特に低融点であってかつ低温でFeと非磁性化合物を形成する元素が適しているとされている。

【0006】また、磁石粉末粒子表面に、粒子の平均粒径に対して0.2~25%の厚さのSn, Pb, In, Ni, Cuの少なくとも1種を主構成成分とする金属被膜を形成する方法が知られている(特開平5-230501号公報)。この被膜成形方法としては、無電解メッキ法が適しているとされている。

【0007】また、磁石粉末に、Zn, Sn, Pb, Biから選ばれる少なくとも1種の元素の酸化物粉末と粒状のCaとを所定の割合で混合し、この混合物を不活性雰囲気中で加熱して反応させ、得られた反応生成物を水または弱酸水溶液で処理して、粒子表面を前記金属で被

覆した磁石粉末とする方法が知られている(特開平5-326229号公報)。

【0008】また、微粉碎後にジエチル亜鉛などの有機金属化合物を加えて光照射により分解生成させ粉末表面をZn被覆した磁石粉末とする方法が知られている(特開平8-143913号公報)。

【0009】以上のように、従来の耐酸化性付与技術には、低融点元素、特にZnを磁石粉末の表面に被膜として形成するものが多い。この方法は、低融点のZnの特徴を活かし、ZnをSm<sub>2</sub>Fe<sub>17</sub>N<sub>x</sub>系磁石粉末の粒子表面と密着させ、磁石粒子表面の表面粗さを減少させて磁石粉末の酸化を防止するものである。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】前述のように、Sm-Fe-N系磁石材料の実用化を妨げている最大の問題は、磁石材料の経時変化であり、この原因の大部分は酸化にあると考えられる。このため、磁石粉末に耐酸化性を付与することが重要な課題である。この課題を解決する試みとして、前述の方法が知られているが、これらの方法により耐酸化性を付与したSm-Fe-N系磁石材料はまだ実用化に至っていない。

【0011】また、Sm-Fe-N系磁石材料は、前述のように、 $3 \mu\text{m}$ 以下の単磁区粒子になった微粉末である。従来の希土類系ボンド磁石に用いられてきた2-17系SmCo磁石やNd-Fe-B系超急冷薄片やHDDR法によるNd-Fe-B系異方性粉末は、その平均粒子径が $100 \mu\text{m} \sim 400 \mu\text{m}$ という扱い易い大きさのものであり、製造装置もその大きさに適合するようにつくられている。これに対して、Sm-Fe-N系磁石材料の $3 \mu\text{m}$ 以下の微粉末は、扱い難く、従来の製造装置にも適合し難い。これがSm-Fe-N系磁石材料の実用化を妨げる原因の一つになっている。

【0012】本発明は、かかる事態に鑑み、従来とは異なる方法により耐酸化性を付与したSm-Fe-N系磁石材料粉末とその製造方法、およびこの粉末を用いたボンド磁石を提供することを目的とする。また、本発明は、耐酸化性を有しながらも、取り扱いやすい従来の粉末程度の大きさとして得やすいSm-Fe-N系磁石材料粉末凝集体とその製造方法、およびこの凝集体を用いたボンド磁石を提供することも目的とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】前記目的を達成するために、本発明のR<sub>2</sub>T<sub>17</sub>N<sub>x</sub>系磁石材料粉末は、R<sub>2</sub>T<sub>17</sub>N<sub>x</sub>相を主とする合金粉末と、この合金粉末の表面を覆う酸化物および酸窒化物から選ばれるいずれかの無機化合物とからなることを特徴とする。ただし、Rは、Smを必須とする少なくとも1種の希土類元素であり、Tは、Feを必須とする少なくとも1種の金属元素であり、xは、2.6~3.2の範囲にある数値である。このような構成とすることにより、耐酸化性を有するR<sub>2</sub>T<sub>17</sub>N<sub>x</sub>



系磁石材料粉末（ $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁石材料粉末）とすることができる。この磁石材料粉末は、 $\text{Zn}$ などを利用する従来の方法とは異なり、合金粉末の表面を覆う酸化物または酸窒化物からなる無機化合物を酸化防止層として使用することにより耐酸化性を付与するものである。

【0014】前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末においては、無機化合物が無機珪素化合物からなることが好ましい。この好ましい例によれば、無機化合物は安定した酸化防止層とすることができる。無機珪素化合物は、具体的には珪素酸化物または珪素酸窒化物である。さらに具体的には、無機珪素化合物は、 $\text{Si}-\text{O}$ 結合からなるネットワーク構造および $\text{Si}-\text{O}$ 結合と $\text{Si}-\text{N}$ 結合とからなるネットワーク構造から選ばれるいずれかのネットワーク構造を有することが好ましい。これらのネットワーク構造は極めて安定であって、合金粉末の表面を覆うネットワークにより、空気中の酸素による合金粉末の酸化が十分に抑制される。このように合金粉末の表面を、 $\text{Si}-\text{O}$ ネットワーク構造または $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ ネットワーク構造を有する、いわゆる $\text{Si}-\text{O}$ 系または $\text{Si}-\text{O}-\text{N}$ 系無機化合物（セラミックス）で覆うことにより、合金粉末の酸化が効果的に抑制される。

【0015】前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末においては、合金粉末の平均粒径が $3\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この好ましい例によれば、粉末がほぼ単磁区粒子となっているため、保磁力を大きくすることができる。

【0016】また前記目的を達成するために、本発明の $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末凝集体は、前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末が、平均直径が $30\mu\text{m}\sim 400\mu\text{m}$ の凝集塊状を成していることを特徴とする。このような構成とすることにより、粉末が扱い易く、従来の製造装置にも適合しやすく、ボンド磁石用に好適な磁石粉末体とすることができる。

【0017】また、前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末凝集体においては、前記合金粉末の磁化容易軸が一定の方向に配向していることが好ましい。この好ましい例によれば、 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料の優れた磁気特性を活かすことが可能となる。

【0018】本発明のボンド磁石は、少なくとも、前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末および前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末凝集体から選ばれるいずれかを構成要素とすることを特徴とする。このような構成にすることにより、 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末および $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末凝集体の優れた磁気特性を活かし、かつ経時変化を抑制したボンド磁石とすることができる。

【0019】また前記目的を達成するために、本発明の $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末の製造方法は、 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 相を主とする合金粉末を、珪素含有ポリマーを含む溶液に分散させることにより、前記合金粉末の表面に前記珪素含有ポリマーを付着させる工程と、前記表面に付着した珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換する工程とを

含むことを特徴とする。ただし、 $\text{R}$ 、 $\text{T}$ および $x$ は、いずれも前記と同様である。

【0020】本発明の $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末の製造方法によれば、耐酸化性を有する $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末（ $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$ 系磁石材料粉末）を効率良く製造することができる。すなわち、溶液中において珪素含有ポリマーを合金粉末に付着させることにより、合金粉末の表面を確実に珪素化合物により覆うことができる。また、無機珪素化合物は、前述のように、安定した酸化防止層として好ましい化合物である。

【0021】前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末の製造方法においては、珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換する前に、溶液が付着した合金粉末から余分の溶液を分離することが好ましい。この好ましい例によれば、余分の無機化合物成分（セラミックス成分）を除去して磁石材料粉末内の非磁性成分を減少させることができるため、磁気特性を向上させることができる。また余分の溶液を分離した後に、さらに、合金粉末の表面に残存している溶媒を蒸発除去することが好ましい。

【0022】また、前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末の製造方法においては、合金粉末から余分の溶液を分離する手段が、遠心分離を含むことが好ましい。この好ましい例によれば、合金粉末に付着した溶液の量を容易に調整することができる。付着した溶液は、必要な珪素含有ポリマーを供給するために最小限の量とすることが好ましい。

【0023】また前記目的を達成するために、本発明の $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法は、前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末の製造方法において、 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 相を主とする合金粉末の表面に珪素含有ポリマーを付着させることにより、前記合金粉末が塊状に凝集した凝集体を得ることを特徴とする。このような構成とすることにより、粉末が扱い易く、従来の製造装置にも適合しやすく、ボンド磁石用に好適な磁石粉末体を効率的に得ることができる。

【0024】また、前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法においては、合金粉末の表面に珪素含有ポリマーを付着させた後であって前記表面に付着した珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換する前に、外部磁場を作用させることにより、磁化容易軸を一定の方向に配向させることが好ましい。この好ましい例によれば、 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料の優れた磁気特性を活かした磁石材料粉末凝集体を効率的に製造することができる。

【0025】また、前記 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法においては、磁化容易軸を一定の方向に配向させながら前記余分の溶液を分離することが好ましい。この好ましい例によれば、 $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石材料粉末の磁化容易軸を一定の方向に配向させて固定することができる。すなわち、余分の溶液を分離すると残存する溶媒が直ちに蒸発を始め濃縮された珪素含有ポリマーが

磁石粉末を凝集したまま固定することになるからである。このようにすることで $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料の優れた磁気特性を活かした磁石材料粉末凝集体を製造することができる。

【0026】また、前記 $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法においては、真空中または不活性雰囲気中において、前記凝集体から溶液を分離することが好ましい。珪素含有ポリマーが十分な濃度で粉末表面を覆うことになっていない状態で多量の酸素に触れることは磁石粉末が酸化される可能性が大きくなる。したがって、上

記の好ましい例のように、真空中または不活性雰囲気中にて溶液を分離することにより、 $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料の優れた磁気特性を活かした磁石材料粉末凝集体を製造することができる。この方法は、 $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末の製造方法にも適用することができる。

【0027】また、前記 $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法においては、珪素含有ポリマーを $80\sim 150^\circ\text{C}$ の温度域で無機珪素化合物に転換することが好ましい。この好ましい例によれば、 $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末の磁気特性を劣化させること無く、前駆体としての珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換（セラミックス化）することができる。 $150^\circ\text{C}$ を越えると磁気特性が劣化するおそれが生じる。一方、 $80^\circ\text{C}$ 未満とすると無機珪素化合物への転換が容易ではなくなる。この方法も、 $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末の製造方法にも適用することができる。

【0028】また、前記 $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集体の製造方法においては、珪素含有ポリマーに酸素原子を導入することにより、この珪素含有ポリマーを、 $Si-O$ 結合からなるネットワーク構造および $Si-O$ 結合と $Si-N$ 結合とからなるネットワーク構造から選ばれるいずれかのネットワーク構造を有する無機珪素化合物に転換することが好ましい。この好ましい例によれば、前述のように、表面が $Si-O$ 系または $Si-O-N$ 系セラミックスで覆われ、酸化が効果的に抑制された磁石粉末を製造することができる。珪素含有ポリマーとしては、ポリシラザンが好ましい。これらの方法も、 $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末の製造方法にも適用することができる。

【0029】また、前記 $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末凝集

$$(Sm_aR'_b)_2(Fe_cT'd)_{17}Nx \quad (1)$$

ここで、 $R'$ は $Sm$ を置換する希土類元素であって、具体的には前記に例示した元素が好ましく、 $T'$ は $Fe$ を置換する金属元素であって、具体的には前記に例示した元素が好ましく、 $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ はそれぞれ、 $0.5 \leq a \leq 1$ 、 $0 \leq b \leq 0.5$ 、 $a+b=1$ 、 $0.45 \leq c \leq 1$ 、 $0 \leq d \leq 0.55$ 、 $c+d=1$ によって示される範囲内の数値であり、 $x$ は $2.6 \sim 3.2$ の範囲の数値である。

【0034】なお、窒素 $N$ の含有量は、 $x=2.6 \sim$

体の製造方法においては、珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換した後に、平均直径が $30\mu\text{m} \sim 400\mu\text{m}$ となるように粉砕することが好ましい。この好ましい例によれば、扱いやすい大きさの合金粉末凝集体とすることができる。本発明の製造方法により、 $Si-O$ 系、 $Si-O-N$ 系などの珪素系セラミックスによって合金粉末の表面を覆うようにすると、通常、粉末の凝集体は平均粒径が前記範囲を越える塊状となるため、この塊状の粉末凝集体を砕いて前記の扱いやすい範囲の大きさとするものである。

【0030】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態について説明する。本発明の $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料粉末を構成する主相である $R_2T_{17}Nx$ 相は、 $R$ として $Sm$ を、 $T$ として $Fe$ を必須成分とする。この相の代表的な合金相としては、 $Sm_2Fe_{17}Nx$ 相を挙げることができる。中でも、 $Sm_2Fe_{17}N_3$ 相は、その物性値から優れた磁石材料となる可能性を有している。

【0031】本発明は、主として $Sm_2Fe_{17}Nx$ 相を対象としているが、この相を主とした合金を優れた磁石材料とするために、種々の添加元素を加えて組成を変えたものも対象としている。例えば、 $R_2T_{17}Nx$ 相における希土類元素 $R$ として、サマリウム( $Sm$ )の一部を他の希土類元素で置換したものをを用いてもよい。 $Sm$ を置換する元素としては、 $Y$ 、 $La$ 、 $Ce$ 、 $Pr$ 、 $Nd$ 、 $Eu$ 、 $Gd$ 、 $Tb$ 、 $Dy$ 、 $Ho$ 、 $Er$ 、 $Tm$ 、 $Yb$ および $Lu$ から選ばれる少なくとも一つの希土類元素が挙げられる。この場合の置換量は $50$ 原子%以下が好ましい。置換量が $50$ 原子%を越えると磁気特性が低下し実用性を損なうおそれがあるからである。

【0032】また金属元素 $T$ は、鉄( $Fe$ )の一部を他の金属元素で置換したものをを用いてもよい。 $Fe$ を置換する元素としては、 $Co$ 、 $Ti$ 、 $V$ 、 $Cr$ 、 $Mn$ 、 $Ni$ 、 $Cu$ 、 $Zn$ 、 $Zr$ 、 $Hf$ 、 $Nb$ 、 $Ta$ 、 $Mo$ 、 $W$ 、 $Ga$ および $Al$ から選ばれる少なくとも一つの元素が挙げられる。この場合の置換量は $55$ 原子%以下が好ましい。置換量が $55$ 原子%を越えると、前述と同様、磁気特性が低下し実用性を損なうおそれがあるからである。

【0033】好ましい置換量を考慮すると、 $R_2T_{17}Nx$ 相は、以下の式により示すことができる。

$$(1)$$

$3.2$ が実用特性として許容されるが、 $x=2.6 \sim 3.0$ が磁気特性上さらに好ましく、 $x=3$ の場合が最も優れた磁気特性を示す。

【0035】このように、置換元素を導入したものも含めて、本明細書では、 $R_2T_{17}Nx$ 相と称することとする。また、本発明の $R_2T_{17}Nx$ 系磁石材料は、 $R_2T_{17}Nx$ 相を主としていれば、わずかに混在する $SmO_2$ を代表とする酸化物や $\alpha-Fe$ やその他製造上避けられない不純物を含んでいても構わない。



【0036】以下、本発明に用いる代表的な合金粉末である  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Nx}$  系磁石材料の粉末作製方法についてその一例を示して説明する。

【0037】  $\text{Sm}-\text{Fe}$  2元合金を高周波溶解して鑄造塊を作製し、それを約  $1100^\circ\text{C}$  で12時間かけて均一化熱処理して  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  相 ( $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型構造) を主相とする合金塊にする。この合金塊を機械粉碎や水素吸蔵粉碎して  $150\mu\text{m}$  以下の粉末にし、次に窒素雰囲気中で熱処理し、窒化する。その温度は  $470^\circ\text{C}$  が最適であってこの場合約100時間を要する。さらに高温にすると短時間で窒化は終了する。しかし、約  $600^\circ\text{C}$  を越えると窒化した  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Nx}$  相は分解を始めるので、 $600^\circ\text{C}$  より高温で窒化するのは好ましくない。  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}$  相は窒化により  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{Nx}$  相になるが、結晶構造は同じで  $\text{Th}_2\text{Zn}_{17}$  型構造である。ただし、結晶格子はNの侵入によりc軸が大きく伸びまたa軸も伸びる。なお、アンモニア中で熱処理すると窒化は速く行われるが粉末の表面部分が窒素過多となってアモルファスになることがあり、その後に均一な窒素組成にするためにアニール処理が必要となる。この後この  $150\mu\text{m}$  以下の粉末をジェットミルやボールミルで微粉碎して  $3\mu\text{m}$  以下の粉末にすると優れた磁気特性を有する磁石粉末となる。以上の工程では、出来るだけ酸素に触れさせずに行なって磁石粉末の酸化を抑制することが好ましい。

【0038】一方、合金粉末を覆う無機化合物は、具体的には、  $\text{Si}-\text{O}$  系または  $\text{Si}-\text{N}-\text{O}$  系無機化合物 (セラミックス) であることが好ましく、これらのセラミックスは、結晶であってもアモルファスであっても構わない。これらの系のセラミックスは、一般に熱処理すれば結晶化するが、前述のように、  $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{Nx}$  相は高温に曝されるとその磁気特性が劣化する場合が多く、高温で熱処理することは好ましくない。したがって、結晶化させることなくアモルファス状態に止めることが好ましい。



ペルヒドロポリシラザンを非晶質  $\text{SiO}_2$  に転化するためには、通常は大気中  $400^\circ\text{C}$  以上での処理が必要とするが、微量の促進剤を添加することにより  $80\sim150^\circ\text{C}$  でセラミックス化することができる。  $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{Nx}$  相合金は、高温に曝されると磁気特性が劣化する場合が多いため、できるだけ低温での転化が好ましい。したがって、ペルヒドロポリシラザンの非晶質  $\text{SiO}_2$  への転化は、  $80\sim150^\circ\text{C}$  が好ましい。  $80^\circ\text{C}$  未満では反応が遅くかつ不完全となるおそれがあり、一方、  $150^\circ\text{C}$  を越えると磁気特性が低下するおそれが生じる。

【0044】現在、多量に使用されている  $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$  系の超急冷薄片の等方性磁石粉末は、厚さは  $20\sim30\mu\text{m}$  であるが幅は  $100\sim400\mu\text{m}$  程度である。また、  $\text{Nd}-\text{Fe}-\text{B}$  系の異方性磁石粉末も、その粒子径

【0039】この  $\text{Si}-\text{O}$  系、  $\text{Si}-\text{N}-\text{O}$  系セラミックスは、例えば、セラミックス前駆体となる珪素含有ポリマーを出発原料として製造することができる。この珪素含有ポリマーを塗布して大気下で酸化することによりセラミックス化が進行し、さらに  $80\sim150^\circ\text{C}$  の熱処理によりセラミックス化がほぼ終了してアモルファス状態の  $\text{Si}-\text{O}$  系または  $\text{Si}-\text{N}-\text{O}$  系セラミックスになる。熱処理により完全にセラミックス化が行われると、通常は、アモルファス  $\text{SiO}_2$  が形成される。しかし不完全であるとNが含まれた状態になる。

【0040】このように、セラミックス前駆体ポリマーとしては、例えばポリシラザン、さらに具体的にはペルヒドロポリシラザンを用いることができる。ペルヒドロポリシラザンは、主鎖の  $(-\text{Si}-\text{N}-)$  構造に側鎖として水素のみが結合しているもので  $(-\text{SiH}_2-\text{NH}-)$  を基本ユニットとしている。このペルヒドロポリシラザンはジクロロシランとピリジンの錯体を作製し、それにアンモニアを反応させることにより合成される。このペルヒドロポリシラザンの分子構造の一例を図2に示す。ただし、実際の分子構造は複雑で不規則な環状部を多く含む。数平均分子量は  $500\sim2500$  程度で、炭素 (C) や酸素 (O) の含有量が少ないものを使用することが好ましい。

【0041】また、ペルヒドロポリシラザンは、芳香族やエステルなどのほとんどの有機溶媒に可溶という特徴を有しており扱い易い。しかし、OH基 (水酸基) を有する物質と反応し加水分解されたため、水やアルコール系溶媒は使用できず、また水を溶解する極性溶媒の使用も好ましくない。好ましい溶媒は、例えば、キシレンやジブチルエーテルである。

【0042】ペルヒドロポリシラザンは、大気中での酸化および/または水蒸気による加水分解によって非晶質  $\text{SiO}_2$  に転化する。その反応式は以下の通りである。

【0043】

は  $50\sim400\mu\text{m}$  程度である。このように高性能の希土類系磁石粉末は、大きな粒子径の粉末を圧縮成形してボンド磁石化している。

【0045】  $\text{Sm}-\text{Fe}-\text{N}$  系磁石材料粉末は平均粒径  $3\mu\text{m}$  以下という細かい粉末であるため、投入時の流れ性が悪いなどの問題があって扱い難い。しかし、本発明の  $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{Nx}$  系磁石材料粉末は、磁石粉末がその周囲に珪素含有ポリマーを付着させる過程で凝集してポリマーのセラミックス化によって凝集したまま固定化されるのを利用し、ポリマーをセラミックス化させた後で粉碎 (解砕) する際に従来の磁石粉末の大きさとほぼ同様の粒子径 (具体的には平均直径が  $30\sim400\mu\text{m}$ ) とすることができる。

【0046】塊状の凝集体においては、個々の磁石粉末



は単磁区粒子、すなわち異方性磁石粉末であるが、凝集体では個々の磁石粉末がお互いに小さな磁石となって吸着しあっているため磁氣的にはほぼ完全な等方性特性を示す。この等方性磁石塊状凝集体は等方性の磁石粉末として実用性のあるものであるが、 $R_2T_{17}N_x$ 系磁石材料は、本来優れた異方性磁石粉末であるため、この特性を引き出すべく、塊状凝集体で異方性磁石体とすることを検討した。合金粉末を珪素含有ポリマーを含む溶液に浸けて付着させ、余分の溶液が付いている状態で個々の異方性磁石微粒子を磁場中において一方向に配向させて、この状態で余分の溶液を分離除去し、次いでポリマーをセラミックス化すると、個々の磁石微粒子が一方向に配向した状態でポリマーがアモルファス $SiO_2$ になり、磁石粉末を固着した塊状凝集体となった。この凝集体を細かく解砕して塊状粉末とし、その磁気特性を測ったところ、優れた異方性の磁気特性を有していることが明らかとなった。これは、この塊状凝集体を形成している個々の異方性磁石微粒子の磁化容易軸が、一つの塊のなかで一方向を向いており、塊全体としても磁化容易軸が一方向を向いているためであると考えられる。この塊状凝集体の異方性磁石粉末は、従来の $Nd-Fe-B$ 系の異方性磁石粉末と同様に扱うことができた。

【0047】また、合金粉末と、 $Si-O$ 系または $Si-N-O$ 系のセラミックスからなる磁石材料粉末を製造する方法について検討した。まず、セラミックス前駆体ポリマーとしてのペルヒドロポリシラザンを溶媒のキシレンに溶かして溶液を作製し、その中に微粉末の合金粉末を入れ、攪拌棒で十分に攪拌したのち、容器を傾けて溶液を別の容器に移し、磁石粉末と付着した溶液だけとした。この状態で真空排気できる装置に移し替えて排気し、キシレンを蒸発飛散させて除去した。この処理を時間的に早く行うためには、約 $100^{\circ}C$ くらいまで温度を上げるとよい。また真空状態でなく窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性雰囲気中で行なっても構わない。ただし、酸素や水があるとペルヒドロポリシラザンは溶媒中に溶けこんだ状態で分解して微粒子の $SiO_2$ になる。微粒子の $SiO_2$ は磁石粉末表面を覆うのに適していないので、磁石粉末の表面が十分に $SiO_2$ で覆われず、その後の大気中暴露の際に酸化が生じて磁気特性が劣化する経時変化が起きるおそれがある。このため、溶媒の除去はできるだけ酸素や水が存在しない状態で実施することが好ましい。

【0048】また、ペルヒドロポリシラザンの付着量は、溶液に含まれている量と磁石粉末に付着している溶液の量に依存する。溶液中のペルヒドロポリシラザンの溶解量は溶液の準備においてコントロールすることができるが、磁石粉末に付着する溶液の量はコントロールが難しい。そこで、磁石粉末に付着する溶液量を最小限にする方法として遠心分離による方法を検討した。不活性雰囲気中において溶液が付いたままの合金粉末を遠心分

離機にかけて溶液を飛ばし、磁石粉末に薄く付着している溶液だけにして余分の溶液は除去することができた。この際に遠心分離機の回転数と時間を選択するにより付着する溶液の量をコントロールすることができるようになった。

【0049】また、こうした真空排気や遠心分離による溶液や溶媒の除去を磁場中で実施するためには、着磁された $Nd-Fe-B$ 系の高性能の焼結磁石を用いるとよい。この焼結磁石に磁石粉末が引き寄せられ、一方向に配向化した状態で処理することができる。例えば、真空排気装置には溶液の付着したままの合金粉末を焼結磁石に吸いつけた状態で入れることにより、あるいは遠心分離機の容器の一部に焼結磁石を取りつけてそこに溶液が付着したままの合金粉末を入れて焼結磁石に吸いつけることにより、容易に磁石粉末を一方向に配向化して溶液を分離したり溶媒を蒸発除去することができる。

【0050】

【実施例】次に、本発明の具体例を説明する。

【0051】 $Sm$ メタルと電解鉄とスポンジチタンとを所定の量を秤量してルツボに入れ、アルゴンガス中にて高周波誘導加熱により溶解して鑄型に鑄造した。鑄造塊をアルゴンガス中で約 $1100^{\circ}C$ で12時間保持して均質にした。室温に徐冷後その一部をX線回折で調べるところ、ほとんどが $Th_2Zn_{17}$ 型構造の相であり、 $\alpha-Fe$ の回折線はわずかに痕跡が認められる程度であった。また組成分析により、 $Sm$ が24.16重量%、 $Ti$ が0.33重量%、残部が $Fe$ で、化学式で表すと $Sm_{2.01}(Fe_{0.995}Ti_{0.005})_{17}$ であって、ほぼ予定した組成の合金が出来ていることが確認された。

【0052】この均質化処理後の合金塊を分割してステンレス製の高压容器に入れ、容器内の雰囲気水を水素ガス置換して水素ガス圧力を $40kgf/cm^2$ に上げて電気炉に入れた。徐々に昇温していくと約 $90^{\circ}C$ で合金塊は水素を吸収し始め、水素ガス圧力が低下したので、水素ガスを追加して圧力を $40kgf/cm^2$ に保った。水素の吸収が終了したところで水素ガスを排気し約 $310^{\circ}C$ で真空度を $10^{-5} Torr$ まで引き切って水素ガスを抜き、代わりに窒素ガスを入れ、その窒素ガス圧力を $50kgf/cm^2$ に上げて $470^{\circ}C$ に上げて窒素を吸収させた。さらに $520^{\circ}C$ まで上げて窒化を促進し、この温度で2時間保持して電気炉から高压容器を出して徐冷した。高压容器から合金を取り出しフルイで分級して $150\mu m$ 以下の窒化物粉末を得た。収率は95%であった。残りはほぼ $\alpha-Fe$ で、これは均質化の熱処理時に塊の表面部分の $Sm$ が飛んで抜けたために残った $Fe$ が $\alpha-Fe$ になったものである。投入時と回収時の重量の差(増加分)から窒化しない $\alpha-Fe$ 分を補正して合金粉末中の窒素の量はほぼ $x=3.0$ であった。すなわち $Sm_{2.01}(Fe_{0.995}Ti_{0.005})_{17}N_{3.0}$ で示されることとなる。この粉末を気流式ジェットミルで窒素ガス

を搬送ガスとして粉碎し平均粒径 $1.8\mu\text{m}$ の微粉末を得た。

【0053】次にペルヒドロポリシラザンを5重量%溶解したキシレン溶液を作製した。用いたペルヒドロポリシラザンは、低温でセラミックス化を促進するために、金属としてNi、Pt、PdまたはAlを含むアセチルアセトナト錯体が付加されたものである。この溶液に上記の窒化物となった合金の微粉末を投入して攪拌し、一つは微粉末を溶液が付着したまま回収してろ紙に包み、遠心分離機の容器に入れて回転させ余分の溶液を分離してAサンプルとした。もう一つは着磁されたNd-Fe-B系焼結磁石を装着した遠心分離機の容器の中に溶液の付いた微粉末を入れて焼結磁石にろ紙を介して吸着させ遠心分離機を回転させて余分の溶液を分離しBサンプルとした。

【0054】Aサンプルはろ紙で包んで、Bサンプルは焼結磁石に吸着した状態で真空排気できる恒温容器に入れ真空排気して約 $100^{\circ}\text{C}$ に上げてキシレンを蒸発除去して乾燥した。室温に冷却後大気中に出して塊状となっている微粉末の凝集体を回収しこれらを解砕して $30\sim 400\mu\text{m}$ の塊状凝集体にした。その後大気中で $120^{\circ}\text{C}$ で2時間処理して、ペルヒドロポリシラザンをアモルファスの $\text{SiO}_2$ に転化した。

【0055】室温に戻してから振動試料磁気測定装置(VSM)でその磁気特性を測定した。測定サンプルは磁場中で配向してワックスで固めたものを測定直前に6T(テスラ)のパルス磁場をかけて着磁してから測定した。その結果を図1に示す。

【0056】Bサンプル(曲線2)は磁化が大きいAサンプル(曲線1)は磁化が低いことがわかる。そこで、Aサンプルについては再度測定サンプルを作製し、その際に今度は磁場中配向をせずに無磁場でワックス固定した。VSM測定の結果は前回の結果とほぼ同じ程度の磁化の大きさであって、凝集体が等方性になっていることが判明した。すなわちAサンプルは無磁場で溶媒のキシレンを蒸発除去したため単磁区粒子である微粉末はお互いに吸着凝集し、等方的になってアモルファス $\text{SiO}_2$ で固定されており、そのため解砕された塊状凝集体は等方性磁石となっていると考えられる。磁化軸との交点である残留磁化 $B_r$ はAサンプルは約7kGで、Bサンプルの $B_r$ の $12.6\text{kG}$ の約半分に近い値でありほぼ等方性であると言える。一方Bサンプルは磁場中で乾燥したため磁場方向に単磁区粒子である微粉末が配向し固定されており塊状凝集体は異方性磁石となっている。

【0057】以上の二つのサンプルを大気中 $120^{\circ}\text{C}$ で放置する促進試験を100時間行なった。10時間毎に一部分採取して、磁場中配向してワックスで固定してからVSM測定を行なって経時変化を調べたが磁気特性の劣化はほとんどなかった。すなわち磁石合金の微粉末はアモルファス $\text{SiO}_2$ で覆われて酸化されることが無いために磁気特性の劣化が起きないと考えられる。

【0058】比較例として、ジェットミル粉碎したままの平均粒径 $1.8\mu\text{m}$ の微粉末を大気中 $120^{\circ}\text{C}$ で2時間促進試験をした後のVSM測定による磁気特性を上述の図1に比較サンプル(曲線3)として追加して記載する。この測定サンプルは磁場配向しながらワックス固定したもので単磁区粒子である微粉末の磁化容易方向の磁気特性を表している。図1から明らかなようにBサンプルの磁化曲線と比べると磁化が低下し、保磁力( $iH_c$ )も半減に近いほど低下しており酸化が進んだためと考えられる。

【0059】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、合金粉末の表面を酸化物または酸窒化物からなる無機化合物により覆うことにより、酸化がし易く経時変化が問題となっていた $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石粉末に耐酸化性を付与することができる。

【0060】また、本発明の $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石粉末凝集体は扱い易い従来のボンド磁石用磁石粉末程度の大きさとして得ることが容易なものである。

【0061】さらに、本発明によれば、合金粉末を、珪素含有ポリマーを含む溶液に分散させることにより、前記合金粉末の表面に前記珪素含有ポリマーを付着させる工程と、前記表面に付着した珪素含有ポリマーを無機珪素化合物に転換する工程とを含む製造方法とすることにより、耐酸化性が付与された $\text{R}_2\text{T}_{17}\text{N}_x$ 系磁石粉末またはその凝集体を合理的かつ確実に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

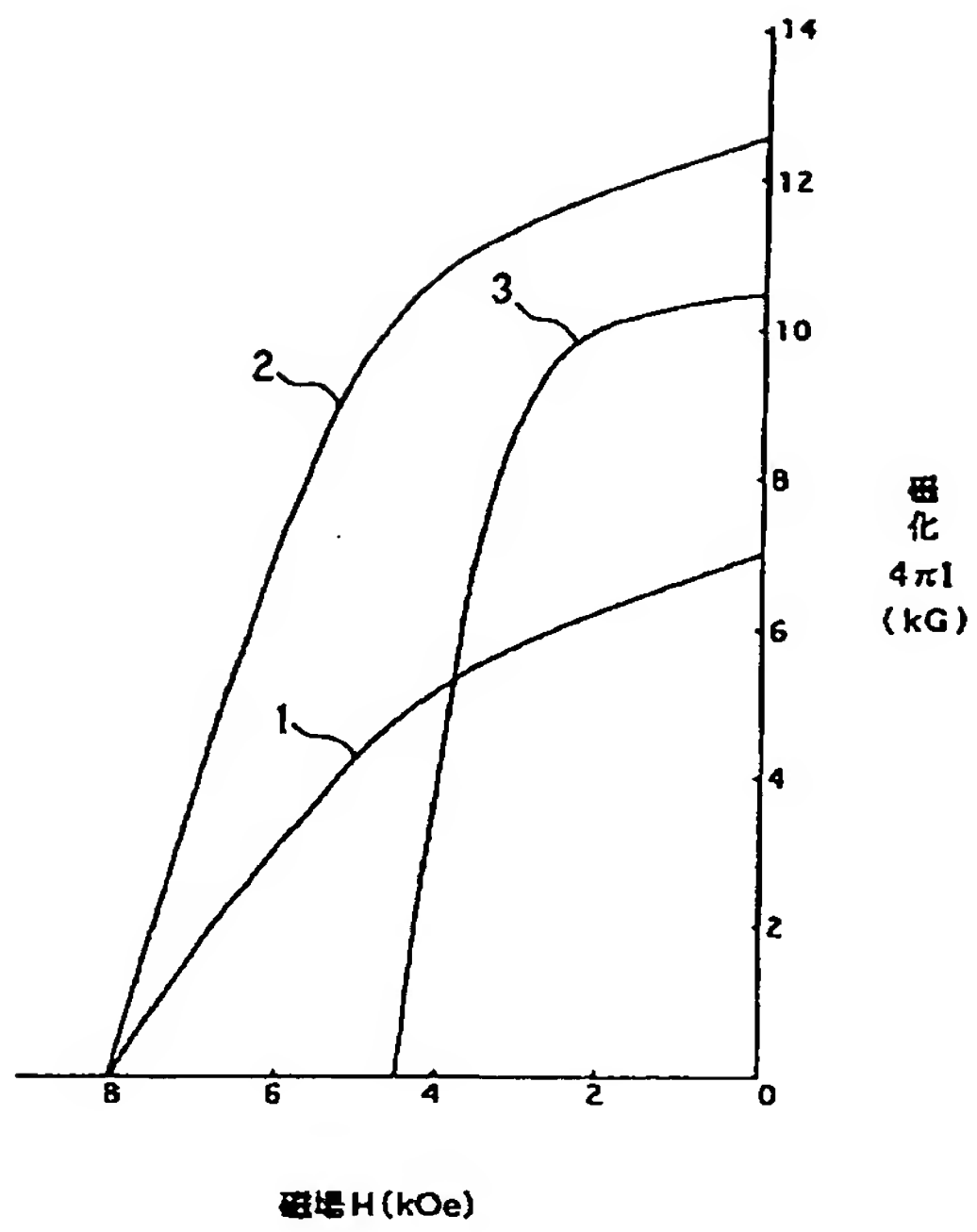
【図1】 本発明の実施例において得られた磁石粉末の磁化 $4\pi I$ -磁場 $H$ 曲線を示すグラフである。

【図2】 本発明に関するペルヒドロポリシラザンの分子構造の一例を示す図である。

【符号の説明】

- 1 実施例で作製した等方性磁石塊状凝集体の特性
- 2 実施例で作製した異方性磁石塊状凝集体の特性
- 3 比較のため大気中促進試験を実施した磁石粉末の特性

【図1】



【図2】

